

氏 名	深 田 亮 彦
生 年 月 日	
本 籍	大阪府
学 位 の 種 類	博士 (工学)
学 位 記 番 号	博甲第171号
学位授与の日付	平成8年3月25日
学位授与の要件	課程博士 (学位規則第4条第1項)
学位授与の題目	サーモトロピック液晶ポリマーのネマティック相から結晶相への 転移挙動 (A nematic to crystalline transition in a thermotropic liquid crystalline polymer)
論文審査委員	(主査) 稲 部 勝 幸 (副査) 中 本 義 章, 元 井 正 敏 大 角 富 康, 安 達 正 明

学位論文要旨

Differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction and probe microscopy were used to study the transition behavior between nematic and crystalline phases in the thermotropic liquid crystalline polymer consisting of terephthalic acid, hydroquinone and phenylhydroquinone with molar ratio of 100 : 15 : 85. The data of isothermal crystallization kinetics indicate the crystallization from nematic melt takes place by nucleation and growth. It also implies there are two crystallization processes ; the slow process and the fast process. The fast process is as fast as the heat transfer and generates crystals with broad melting peak. On the other hand, the slow process takes place by combination of disc-like growth and fibrous growth. The experimentally obtained Avrami exponent well agreed with the theoretically derived value. The disc thickening and the shrinkage of unit cell also occur during the slow process.

The activation energy of the crystallization for the rigid rod molecules is much larger than that for flexible polymers due to the difficulty in diffusion of rod-like molecules. Entropy change during this transition is also calculated based on the thermodynamical relationship, $T_m^0 = H_f^0 / S_f^0$. The obtained value for this polymer is much smaller than that for flexible polymers due to the molecular orientation in a liquid crystalline state.

剛直な分子骨格を主鎖に有するサーモトロピック液晶ポリマーは熔融時の良好な流動性に加えて、得られる成形品が高強度、低クリープ性や高耐熱性等の優れた性能を発揮するため、新しい成形材料として多くの注目を集めている。これら剛直骨格を有する液晶ポリマーのうちいくつかのものは固体の状態で結晶性を示し、その結晶化度や結晶形態を把握することは得られる成形品の物性をコントロールする上でのキーテクノロジーとなる。また、分子の剛直性はポリマーの結晶化の成長形態を決定する重要な因子であることから、学術的にも剛直骨格を有する液晶ポリマーの結晶化挙動の把握はポリ

マーの結晶化メカニズムの全貌を明らかにする上で重要である。

本研究では、テレフタル酸、ハイドロキノン、フェニルハイドロキノンのモル比が100 : 15 : 85であるモノマーから構成される芳香族コポリエステルを用い、そのネマティック相から結晶相への転移におけるキネティクス、結晶の成長形態、結晶化の活性化エネルギーおよびエントロピー変化の詳細な検討を示差走査熱量測定 (DSC)、広角および小角X線回折、プローブ顕微鏡等を用いて行った。尚、用いたポリマーは20℃/分の昇温条件下でガラス転移点が170℃付近に、固体からネマティック相への転移が320℃付近に現れ、450℃付近でネマティック相から等方相への転移が起こるが、ほぼ同時に分解が起こる。

まず、等温結晶化キネティクスの検討を DSC を用いて行った。等温結晶化過程における発熱を結晶化時間とともに追跡したところ、結晶化温度が高くなるほど結晶化速度が小さくなることから、これが核生成律速のプロセスであることが判った。従って、このネマティック相から結晶相への転移は一般的な等方相から結晶相への転移と同様に核生成と結晶成長のプロセスによって進行していると考えられる。

次に、等温結晶化のデータを元に結晶の成長形態の予測をアブラミ解析によって行った。アブラミ解析とは、 $\ln(1-X_{cr}) = -Kt^n$ で表されるアブラミ式を元にアブラミ指数と呼ばれる核生成様式と結晶成長の形態によって固有の値を取る指数 n を求める方法である。ここで X_{cr} は相対結晶化度、 t は結晶化時間で、 K は定数である。 $\log\{\ln(1-X_{cr})\}$ と $\log t$ のプロットの傾きより、結晶化初期で $n=3.5\sim 4$ が得られ、不均一核からの球状結晶の成長が示唆された。ところが球晶はポリマー分子が折り畳まれたラメラ状結晶の集合体で構成された結晶形態であり、本研究で用いたような剛直な分子骨格を有するようなポリマーでは折り畳み鎖結晶を形成することが困難であることより、球晶形成は不可能であると考えられる。剛直な棒状分子の結晶化は恐らく分子の凝集のようなプロセスであると考えられるが、そのような結晶はディスク状の成長をすることが予想される。しかし分子の剛直性故にディスク表面は結晶形成に関与する分子の一部が突き出た形となり、この突き出た分子の一部分はネマティック状態にはあるがその一部分が結晶内にあるために、ある程度結晶配列に近い位置的制約を受けている。従ってこの突き出た部分から新たな核生成が起こり易いと考えられ、これを繰り返すことによってディスクが積み重なった様な形態で剛直分子の結晶が成長することが予想される (図 1)。このモデルを元にアブラミ指数を理論的に導き出したところ、不均一核からの成長に対し $n=3.95$ が得られ、実測値とよく一致した。

更に、このモデルを裏付けるデータとして試料を繊維状に成形し、結晶を一定方向に配向させたものの小角X線散乱を調べたところ、分子鎖方向に約64nmの長周期が存在することが判った。これは計算で求められた1分子鎖長40~80nmにも近い値であり、積み重なったディスク間の距離に対応していると考えられる。

次に、様々な時間、等温結晶化させた試料を室温まで急冷し、生成した結晶の融解挙動を DSC で調べたところ、図 2 に示すように短い結晶化時間では320℃付近にブロードな融解ピークが現れるのに対し、長い結晶化時間では320℃付近のピークと、それより低温側に別のピークが現れた。320℃付近のピークは結晶化時間によってシフトしないが徐々に消滅していき、低温側のピークは結晶化時間と共に強度を増しながら高温側へシフトしていくことが判った。更に、熔融状態から種々の冷却速度で試料を冷却したところ、大きな冷却速度の場合、二つの結晶化ピークが現れる。以上の結果より、このポリマーの結晶化は非常に短時間で完了し、320℃付近にブロードな融点を持つ結晶を生成する高速プロセスと、ゆっくりと進行し、徐々に融点の高い結晶となる低速プロセスの二段階のプロセスによって進行することが判った。また、この様な二つの融点が現れる現象は、熔融状態から急冷した試料をアニールすることによっても再現できる。ペレット状の試料と繊維状の試料を同条件でアニールし、それらの試料の融解挙動を調べたところ、320℃付近のピークは分子配向によって影響を受けないが、低速プロセスの結晶化は分子配向によって促進されることが判った。これらのことより高速プロセス

はネマティック状態からの分子の凝集によって大まかな結晶が形成される様なプロセスであり、低速プロセスは高速プロセスで形成された結晶を元に、前述の積み重なったディスク状結晶の成長や、ディスクの厚化のような、より安定な結晶が形成されるプロセスであると考えられる。また、アニール処理を施す前後の広角X線回折を調べたところ、低速プロセスの進行による結晶構造の変化は見られないが、単斜晶系の単位胞がアニールによって徐々に収縮していくことが判った。これは熔融状態からの急冷によってまずコンフォメーション的に自由度の大きいシリンダー状分子の凝集体のような結晶が形成され、これにアニール処理を施すことによって隣接分子との立体障害の少ないコンフォメーションへ落ちつき、分子の凝集が起こることによって考えられる。

この場合のモルフォロジー変化をプローブ顕微鏡によって観察したところ、繊維状試料の分子鎖方向の断面に於いて10~20nm 径のくびれた円筒状結晶がアニールしたサンプルでより多く見られ、この結晶のモルフォロジー変化が非常にミクロな領域で生じていることが分かった。

次に、このポリマーの結晶化における活性化エネルギーを種々の方法で求めてフレキシブルポリマーの値と比較した。まず、熔融状態からの降温過程における非等温結晶化は拡散律速プロセスであることから拡散方程式より誘導された非等温キネティクス式を用いて活性化エネルギーを求めたところ、主に分子鎖方向へのシフトに起因すると考えられる低速プロセスでは2013kJ/mol となった。また、等温結晶化のキネティクスのデータより、等温結晶化過程は核生成律速のプロセスであり、さらに結晶化の活性化エネルギーを求めたところ645kJ/mol が得られ、同様の方法によって求めた PET (256kJ/mol) やナイロン6 (294kJ/mol) よりも大きな値を示した。これは用いたポリマーが剛直骨格を持ち、またバルキーな側鎖を多く持つため、分子の平行移動および分子鎖方向の運動を起こすために大きなエネルギーバリアを克服せねばならないことに起因すると考えられる。

更に、用いたポリマーの平衡融点 (T_m^0)、平衡状態の融解エンタルピー変化 (ΔH_f^0) を決定することにより、熱力学的関係 $T_m^0 = \Delta H_f^0 / \Delta S_f^0$ から融解のエントロピー変化 (ΔS_f^0) を調べた。その結果、融解のエントロピー変化0.63J/molK が得られ、他のフレキシブルポリマー (例えば、ポリエチレンでは9.88J/molK, ポリプロピレンでは15.1J/molK) と比較して非常に小さい値であった。これはフレキシブル分子の相転移が結晶相から等方相への転移であるのに対し、剛直分子の転移が結晶相から異方性流体である液晶相への変化であるためと考えられる。

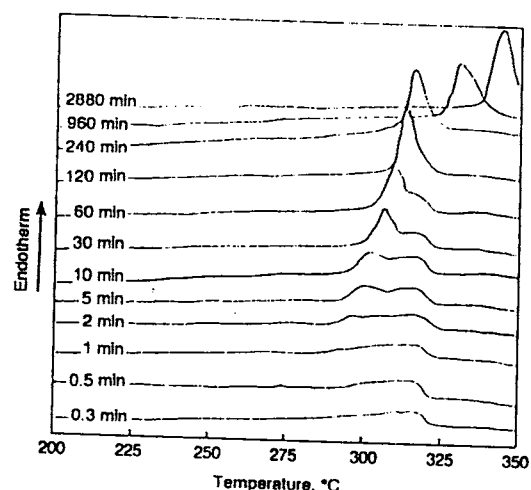


図1 285°Cで等温結晶化した試料のDSC 昇温曲線 昇温速度: 20°C/分

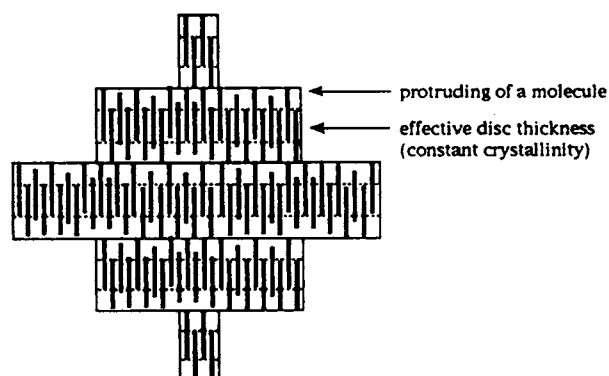


図2 積み重なったディスク状結晶の成長モデルの模式図

学位論文の審査結果の要旨

平成8年1月5日、予備審査会を開催し本論文の内容について検討を加え、さらに、2月1日の口頭発表会に引き続き開催した審査会において審査し、次のような結論を得た。

本論文では剛直な分子骨格を主鎖に持つサーモトロピック液晶ポリマーの結晶化についてフレキシブル骨格を持つポリマーと比較しながら熱分析、X線回折、プローブ顕微鏡観察などの異なる手法を用いて詳細に解析し、剛直分子の結晶化に関する新たな知見を示している。特に、等温結晶化について、結晶化速度の温度変化を調べ、核の生成過程が律速過程となっていること、相対結晶化度と時間の関係を与えるアブラミ指数を求め、結晶成長が球状の微結晶を核として起こっていることを実験的に示している。また、剛直分子の球状結晶への成長について新たな高次構造モデルを提案し、これに基づいて計算したアブラミ指数が実験値とよく一致することからこのモデルの妥当を結論している。提案されたモデルは非常に独創的なものであり、他の剛直分子ポリマーの結晶化過程の解析にその応用が期待される。

さらに、結晶化における活性化エネルギーに関し、剛直分子ではフレキシブル分子に比べてその活性化エネルギーが大きくなっていることを見出し、分子構造の違いを考慮してその差違を論じている。また、剛直分子結晶の融解におけるエントロピーの変化を調べ、フレキシブル分子の結晶相から等方相への転移の場合に比べて、その増加量が小さくなることを見出し、それが剛直分子ポリマーの転移挙動の特徴であることを明らかにしている。

以上のように、本論文で提案された結晶化のモデルとそれに関連して得られている知見は液晶ポリマーの結晶化に関する今後の研究に大きく貢献することが期待される。よって、審査委員会は本論文について学位（工学）の授与に値するものと判定した。